



## Bescheinigung



Die Degussa-Hüls Aktiengesellschaft in Marl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kautschukpulver, die hohe Mengen an Füllstoffen enthalten,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung"

am 27. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die PKU Pulverkautschuk Union GmbH in Marl/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 K, C 08 L und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Brand

Aktenzeichen: 199 24 366.2

**Kautschukpulver, die hohe Mengen an Füllstoffen enthalten,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kautschukpulvern, die mit Organosiliciumverbindungen  
5 modifizierte silikatische Füllstoffe und/oder Ruß in hohen Mengen enthalten, die so hergestellten Kautschukpulver und deren Verwendung.

Die Herstellung von geringe Mengen Füllstoffe enthaltenden Pulverkautschuken (Kautschukpulvern) ist im Prinzip bereits  
10 bekannt (DE-PS 37 23 213, noch nicht veröffentlicht DE-198 43 301.8). Diese Produkte werden im allgemeinen über eine stufenweise Fällung aus einer Füllstoff (u.a. gefällte Kieselsäure) und Kautschuk-Latex enthaltenden wäßrigen Emulsion gewonnen.

15 In diesen Produkten soll der Kautschuk den Hauptanteil oder zumindest den wesentlichen Anteil im Vergleich zum Füllstoff (z. B. Kieselsäure und/oder Ruß) bilden. Die Füllstoffmenge wird bevorzugt so gewählt, daß sie der Konzentration in einer üblichen Gummimischung entspricht.

20 Das Interesse an diesen pulverförmigen Produkten dieses Typs ergibt sich aus der Verarbeitungstechnik in der Gummiindustrie. Dort werden die Kautschukmischungen mit einem hohen Aufwand an Zeit, Energie und Personal hergestellt. Der Hauptgrund hierfür ist, daß der Rohstoff  
25 Kautschuk ballenförmig vorliegt und die weiteren Bestandteile der vulkanisierbaren Mischungen auf Walzen oder Innenmischern in mehreren Verfahrensstufen zugemischt werden müssen.

Durch den Einsatz von hochaktiven gefällten Kieselsäuren in  
30 Kombination mit bifunktionellen Organosilanen in Laufflächenmischungen seit Beginn der neunziger Jahre können Rollwiderstand (Benzineinsparung) und Naßrutschverhalten verbessert werden. [DE-OS 43 34 201.9 und DE-OS 44 27 137.9].

Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) stellt dabei den wichtigsten Vertreter in dieser Anwendung dar.

TESPT reagiert über seine Triethoxysilylgruppen während der Mischungsherstellung mit den Silanolgruppen der

5 Kieselsäure.

Bei dieser sogenannten Silanisierungs- oder Modifizierungsreaktion wird Ethanol in stöchiometrischen Mengen freigesetzt, was erheblich Sicherheitsvorkehrungen am Arbeitsplatz erfordern kann, wenn diese Reaktion erst  
10 bei der Herstellung der Kautschukmischungen abläuft.

Die Gummiindustrie ist daher bemüht, innerhalb der nächsten Jahre Abhilfe zu schaffen. Eine Möglichkeit besteht in der Einrichtung von Absaug- und Nachverbrennungsanlagen oder im Einbau von Biofiltern. Da dies für jede Kneterlinie  
15 erfolgen muß, sind die Kosten entsprechend hoch. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Rohstofflieferanten die Silanisierungsreaktion, d. h. die Umsetzung zwischen Kieselsäure und Silan durchführen, den freiwerdenden Alkohol sammeln und  
20 entsorgen bzw. der Wiederverwertung zuführen.

Verfahren zur Modifizierung von silikatischen Füllstoffen, u.a. gefällten hochaktiven Kieselsäuren, sind in der Literatur bekannt. Keines dieser Produkte hat sich jedoch aus ökonomischen, aber vor allen Dingen auch aus  
25 technischen Gründen am Markt durchgesetzt.

Die EP 0 442 1433 B1 betrifft ein Verfahren, bei dem das Silan auf die getrocknete Kieselsäure aufgebracht und anschließend bei erhöhter Temperatur unter Ethanolabspaltung umgesetzt wird. Neben dem ökonomischen  
30 Nachteil, eine bereits getrocknete Kieselsäure als Ausgangsmaterial einzusetzen, liegt ein zusätzlicher Nachteil in der unzureichenden Lagerstabilität der so hergestellten Produkte und einer damit einhergehenden Verschlechterung der gummitechnischen Werte.

Eine weitere Möglichkeit, vormodifizierte Kieselsäure herzustellen, stellt die Naßsilanisierung dar. Die EP 0 177 674 betrifft ein Verfahren, bei dem man unter Zuhilfenahme spezieller Emulgatoren Kieselsäure und Silan  
5 homogenisiert und anschließend bei erhöhter Temperatur die Umsetzung bei gleichzeitiger Trocknung des Produktes durchführt. In der US-PS 3 567 680 werden speziell wasserlösliche Merkaptosilane als für die Umsetzung geeignet beschrieben.

- 10 Wie die Praxis zeigt, sind jedoch auch nach diesen Verfahren hergestellte Produkte nicht sehr lagerstabil. Untersuchungen haben gezeigt, daß sich TESPT in beiden Verfahren, insbesondere bei hohen Einsatzmengen nur schwer  
15 vollständig mit den OH-Gruppen der Kieselsäureoberfläche umsetzen läßt. Dieser nicht umgesetzte Silanteil neigt im Laufe der Lagerung zur Eigenpolymerisation und dient dann nicht mehr der gewünschten Modifizierung der Kieselsäure. In der Folge fällt das gummitechnische Wertebild ab. Im Falle der Silanisierung in Wasser gemäß EP 0 177 674 kommt  
20 hinzu, daß Kieselsäureteilchen im Wasser stark agglomerieren und daher gerade bei hoher Suspensionsdichte nicht in der für die Silanisierung geeigneten Teilchengröße vorliegen. Mischt man derartig vormodifizierte Produkte ein, kommt es zum mechanischen Abbau der Teilchen und der  
25 Freilegung von Kieselsäureteilchen, die nicht oder nur unzureichend modifiziert wurden. Die Folge ist ein deutlicher Abfall der Eigenschaften im gummitechnischen Wertebild.

- Die Tatsache, daß nicht umgesetzte Silananteile eine  
30 Ursache für das Alterungsverhalten von silanisierten, speziell mit TESPT silanisierten Kieselsäuren darstellen, macht einen weiteren neuen Ansatz zur Herstellung vormodifizierter Produkte verständlich. In DE 196 09 619.7 wird der Versuch unternommen, den Reaktionsgrad des Silans,  
35 u.a. TESPT, deutlich zu erhöhen, d.h. möglichst viele Ethoxygruppen umzusetzen. Möglich wird dies durch die

Absenkung des pH-Wertes in einen Bereich zwischen 2 - 5. Bei diesen pH-Werten erfolgt eine schnelle und umfassende Reaktion des Silans mit der Kieselsäure.

Wie die Praxis jedoch zeigt, neigt das Silan bei niedrigen  
5 pH-Werten zur Eigenpolymerisation. Das führt dazu, daß die Kieselsäure nicht in der gewünschten Weise modifiziert wird und deswegen das gummitechnische Wertebild unbefriedigend ist.

Zusammengefaßt bestehen folgende Probleme, die insbesondere  
10 in ihrer Gesamtheit vermieden bzw. gelöst werden sollen.

- Reduzierung des Agglomerationsverhaltens der  
Kieselsäure bei der Silanisierung
- Vermeidung der Eigenpolymerisation des Silans
- Vollständige Umsetzung des Silans mit der silikatischen  
15 Oberfläche

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukpulvers bereitzustellen, das Füllstoffe, insbesondere gefällte Kieselsäuren, und/oder Ruße, mit sehr hohem Füllgrad enthält, diese Pulver und ihre Verwendung.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger Kautschuke (Kautschukpulver) durch Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die oxidische, insbesondere silikatische Füllstoffe und/oder Ruße in Form von Suspensionen, eine wässrige Emulsion eines Kautschuks  
25 (Polymers) oder eine Kautschuklösung enthalten, durch Zusatz von wasserlöslichen Salzen eines Metalls, ausgewählt aus den Gruppen II a, II b, III a und VIII des periodischen Systems der Elemente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

30 a) zunächst aus einer silikatischen Verbindung und/oder Rußen und Wasser eine Füllstoffsuspension mit einer Suspensionsdichte zwischen 0,5 - 10%, insbesondere

- zwischen 5 - 7 % bezogen auf den Feststoff, unter Rühren herstellt, gegebenenfalls die Feststoffteilchen zuvor mittels eines geeigneten Mahlwerkes heruntermahlt (deagglomeriert), gegebenenfalls zusätzlich
- 5 wasserstoffbrückenbildende Verbindungen wie Polyalkohole oder polyvalente Amine in Mengen von 0,5 - 10 Teilen, bezogen auf 100 Teile des Füllstoffs, zur Suspension hinzufügt, und gegebenenfalls die Suspension auf Temperaturen im Bereich zwischen 25 - 95 °C erwärmt,
- 10 b) anschließend, wenn die Suspension silikatische Füllstoffe enthält, eine oder mehrere Organosiliciumverbindung(en) gemäß den Formeln (I) bis (III), die mindestens eine Alkoxygruppe enthalten, in Wasser gelöst oder gegebenenfalls in Anwesenheit einer
- 15 oberflächenaktiven Substanz in Wasser emulgiert, mit der genannten wässrigen Suspension des Füllstoffs oder dessen Mischung mit einem Ruß bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Rühren vermischt,
- 20 c) diese so hergestellte Suspension mit dem Polymerlatex, der Polymeremulsion oder der Polymerlösung vermischt, den pH-Wert dieser Mischung mit einer Säure oder der wässrigen Lösung eines der oben genannten Salze, insbesondere einer Lewissäure, auf einen pH-Wert von 7
- 25 bis 4, bevorzugt zwischen 6,5 bis 4,5 absenkt und den in der Mischung befindlichen Kautschuk zusammen mit den gegebenenfalls durch die genannten Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen ausfällt.
- 30 d) den ausgefallenen Feststoff mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt und
- e) den füllstoffhaltigen Kautschuk trocknet.

Es ist auch möglich, mit den genannten Organosiliciumverbindungen bereits vormodifizierte silikatische Füllstoffe einzusetzen.

- Als Polyole werden bevorzugt Hexantriol, Glykol,
- 5 Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Polywax 4000 (langkettige Kohlenwasserstoffe) eingesetzt. Als polyvalente Amine sind beispielsweise o-Tolyl-biguanidin, Hexa K, DOTG (Di-o-tolylguanidin), DPG (Diphenylguanidin) oder TEA (Triethanolamin) geeignet.
- 10 In einer besonderen Ausführungsform setzt man den so hergestellten, sich in wässrigem Medium befindlichen Pulverkautschuk vor der Abtrennung und Trocknung zusätzlich eine wässrige Kunststoffemulsion enthaltend Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymere unterschiedlicher
- 15 Zusammensetzung, Polyethylene, Polypropylene oder Polyvinylacetat unterschiedlicher chemischer Konstitution in Mengen von 0,5 - 10 phr, insbesondere 1 - 4 phr zu. Diese bildet bei der Trocknung einen die Wasseraufnahme behindernden Überzug.
- 20 Die Mengenverhältnisse in der Suspension werden so eingestellt, daß ein Pulverkautschuk mit einem Füllstoffgehalt  $> 250$  phr, bevorzugt  $\geq 400$  phr ausfällt.
- Die Trocknung erfolgt vorteilhaft in einem Trockner bei einer Gaseintrittstemperatur von 130 bis 170 °C und einer
- 25 Gasaustrittstemperatur von 50 bis 70 °C. Die Temperatur des Produktes sollte 40 bis 80°C nicht überschreiten. Die von dem pH-Wert und dem Füllstoffgehalt abhängige Dauer und der Umfang des Ausfällvorgangs kann innerhalb einer Meßreihe einfach festgestellt werden.
- 30 Die Produkte fallen ohne weitere zusätzliche Maßnahmen zur Verhinderung des Klebens als freifließende Pulver an. Die quantitative Bestimmung der im Silan gemäß Formel (I) enthaltenen Schwefelatome vor und nach Extraktion des Pulverkautschuks mit heißem Ether zeigt beispielsweise, daß

das zur Modifizierung eingesetzte Silan praktisch vollständig chemisch gebunden auf der Kieselsäure vorliegt.

Als weitere Füllstoffe setzt man gegebenenfalls die aus der Gummiindustrie bekannten Ruße, bevorzugt in feinteiliger

- 5 Form (Fluffy) ein, die im allgemeinen ohne mechanische Behandlung einen mittleren Korngrößendurchmesser von 1 bis 9  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 8  $\mu\text{m}$  aufweisen, bevor sie suspensiert sind.

- 10 Gefällte Kieselsäure kann vorteilhaft in Form eines salzfrei gewaschenen Filterkuchens eingesetzt werden.

- Als Metallsalze kommen solche in Frage, die von Elementen der Gruppen IIa, IIb, IIIa, und VIII des periodischen Systems der Elemente stammen. Diese Gruppeneinteilung entspricht der alten IUPAC-Empfehlung (siehe Periodisches
- 15 System der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1985). Typische Vertreter sind Magnesiumchlorid, Zinksulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Eisensulfat, Kobaltnitrat und Nickelsulfat, wobei die Salze des Aluminiums bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind
- 20 Aluminiumsulfat und weitere Lewissäuren. Die Salze werden in einer Menge von 0,1 bis 6,5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk eingesetzt.

- Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes verwendet man gegebenenfalls zusätzlich Mineralsäuren, wie z.B.
- 25 Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, wobei die Schwefelsäure besonders bevorzugt ist. Eingesetzt werden können aber auch Carbonsäuren, wie z.B. Ameisen- und Essigsäure.

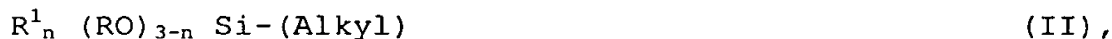
- Die Menge an Säure richtet sich nach Art und Menge des
- 30 wasserlöslichen Metallsalzes, des Füllstoffs, des eingesetzten Organosilans, des Kautschuks und des gegebenenfalls vorhandenen Alkalisilikats. Sie läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln. Der Feststoffgehalt der eingesetzten Latices beläuft sich im



allgemeinen auf 20 bis 25 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der Kautschuklösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 20 Gew.-%, der der Kautschukemulsionen im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl  
 5 diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Das ausgefällte Kautschukpulver wird vorteilhaft zunächst vom größten Teil des Wassers abgetrennt. Das kann z.B. durch eine Zentrifuge, eine Filterpresse oder einen Dekanter erfolgen. Anschließend wird das Produkt auf einen  
 10 Restfeuchtegehalt von < 1 % getrocknet. Dies erfolgt vorteilhaft mit einem Kurzzeittrockenverfahren zum Beispiel einem Wirbelbettrockner. Es ist jedoch auch möglich, das gefällte Kautschukpulver direkt einem Trockner z.B. einem Spühtrockner ohne vorherige Wasserabtrennung zuzuführen und  
 15 gegebenenfalls zu granulieren

Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver, die ebenso Gegenstand der Erfindung sind, werden im allgemeinen, wenn silikatische oder oxidische Füllstoffe, insbesondere gefällte Kieselsäuren, eingesetzt werden, unter Verwendung  
 20 einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln



oder



hergestellt,

in denen bedeuten

B:                    -SCN, -SH -Cl, NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
                       -Sx- (wenn q = 2)

- R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, bevorzugt eine Alkylgruppe,
- 5 R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,
- n: 0; 1 oder 2,
- 10 Alk: eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m: 0 oder 1
- Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen
- 15 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m oder n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- x: eine Zahl von 2 bis 8,
- Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- 20 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.
- 25

Diese Verbindungen werden, wenn sie wasserlöslich sind, im allgemeinen in Form von Lösungen oder in Form von Emulsionen eingesetzt, wobei die Lösungen oder Emulsionen auch in Gegenwart der Suspension der silikatischen

Füllstoffe oder deren Gemischen mit Ruß gebildet werden können.

Man stellt die Emulsionen oder Lösungen bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen von 10 bis 60 °C geeignet. Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in den eingesetzten Lösungen oder der Suspension beläuft sich auf 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten silikatischen Füllstoffs.

- 10 Der pH-Wert der Emulsion oder Lösung liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen Bereich, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.

Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:

- Nach dem Vermischen der Organosilanverbindung (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung. Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen, die aus Wasser, Feststoff und Organosiliciumverbindung (en) bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.
- 20 Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z.B. nach der US-PS 3 842 111 herstellbaren Bis(trialkoxysilyl-alkyl)oligosulfide wie Bis (trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxy-ethoxy-, tripropoxy-, tributoxy-, tri-i-propoxy und tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide
- 25 und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis-(2-tri-methoxy-, triethoxy-, trimethoxyethoxy-, tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy-ethyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-
- 30 trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxyethoxy-, tripropoxy-, -

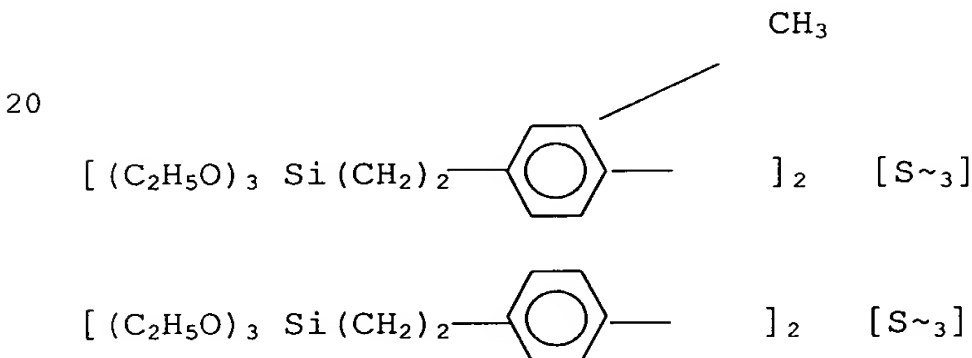
tri-n-butoxy- und tri-i-butoxysilyl-propyl)-oligosulfide und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw. bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden Bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die entsprechenden

5 Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide. Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, triethoxy- und

10 tripropoxysilylpropyl)oligosulfide, und zwar die Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die Triethoxyverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15 vorzugsweise einen gesättigten Alkylenrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Speziell geeignet sind auch die Silane mit der folgenden Strukturformel



25 und deren Methoxyanalogue, herstellbar nach der DE-AS 25 58191. Diese Verbindungen sind nicht wasserlöslich.

Als oberflächenaktive Substanzen finden im allgemeinen und in diesem Fall bevorzugt nichtionogene, kationische und anionische Tenside Verwendung. Ihre Konzentration in der

30 Emulsion beträgt 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Organosilanverbindungen.

Beispiele für derartige Tenside sind

Alkylphenolpolyglycolether,

Alkylpolyglycolether, Polyglycole,

Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze,

5 Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate,

Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden natürlichen oder gefällten  
oxidischen oder silikatischen Füllstoffe, auch als Gemisch  
von zwei oder mehreren dieser Füllstoffe, sind an sich in  
10 der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe. Wesentliche  
Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von  
OH-Gruppen an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit  
den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren  
können. Es handelt sich um oxidische und silikatische  
15 Füllstoffe, die mit Kautschuken verträglich sind, und die  
für diese Verwendung notwendige und bekannte Feinteiligkeit  
aufweisen.

Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder Clays  
geeignet. Aber auch Kieselgur oder Diatomeenerde können  
20 eingesetzt werden.

Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen  
Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und  
Titandioxid.

„Modifizierte Füllstoffe„ bedeutet in diesem Zusammenhang,  
25 daß die Organosilanverbindungen entweder durch chemische  
Umsetzung (OH-Gruppen) oder adsorptiv an die Oberfläche  
gebunden sind.

Die adsorptiv gebundenen Gruppen werden spätestens durch  
den Trocknungsschritt in chemisch gebundene umgewandelt.

Die Emulsion oder Lösung wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt. Die  
5 modifizierten Füllstoffe enthalten 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier-  
10 und formbaren Kautschukmischungen.

Man setzt für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft einen salzfrei gewaschenen Filterkuchen aus der Kieselsäurefällung ein.

Geeignet sind auch Suspensionen, wie man sie bei der  
15 Aufarbeitung von natürlichen Füllstoffen wie Clays erhält.

Man spart so gegenüber dem Stand der Technik einen energieaufwendigen Trocknungsschritt.

Die eingesetzten Kieselsäuren sind aus dem Kautschuksektor bekannt.

20 Sie besitzen im allgemeinen eine nach der bekannten BET-Methode bestimmte  $N_2$ -Oberfläche von 35 bis 700  $m^2/g$ , eine CTAB-Oberfläche von 30 bis 500  $m^2/g$ , eine DBP-Zahl von 150 bis 400 ml/100g.

Das erfindungsgemäße Produkt enthält diese Kieselsäuren in  
25 einer Menge von > 250 bis 5000 Teilen, insbesondere 400 bis 1000 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk.

Handelt es sich um weiße Naturfüllstoffe, wie Clays oder Kieselkreiden mit einer  $N_2$ -Oberfläche von 2 bis 35  $m^2/g$  setzt man diese bevorzugt in einer Menge von 400 bis 1250  
30 Teile, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, ein.

Herstellbar sind auch füllstoffhaltige Kautschukpulver, die silikatischen Füllstoffe, insbesondere Kieselsäuren, und

Ruße im Gemisch oder nur Ruße enthalten. Die Gesamtmenge an Füllstoff kann hierbei zwischen > 250 bis 5000 phr, insbesondere bis 2000 phr, liegen. Der Anteil an Kieselsäure beläuft sich, wenn sie vorhanden ist, im  
5 allgemeinen auf > 250 phr bis 1250 phr.

Für Füllgrade > 1000 phr wird insbesondere Ruß als Füllstoff gewählt, im allgemeinen wird Ruß mit > 250 bis 1000 phr eingesetzt.

Besonders geeignet sind Ruße, wie sie allgemein in der  
10 Kautschukverarbeitung eingesetzt werden.

Dazu gehören Furnaceruße, Gas- und Flammruße mit einer Jodadsorptionszahl 5 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, einer CTAB-Zahl von 15 bis 600 m<sup>2</sup>/g, einer DBP-Adsorption von 30 bis 400 ml/100 g und einer 24 M4 DBP-Zahl von 50 bis 370 ml/100 g.

15 Als Kautschuktypen einsetzbar und als wässrige Emulsionen darstellbar haben sich folgende Spezies gezeigt, einzeln oder im Gemisch miteinander:

Naturkautschuk, Emulsions-SBR mit einem Styrolanteil von 10 bis 50 %, Butyl-Acrylnitril-Kautschuk.

20 Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen (EPM) und nicht konjugierte Diene (EPDM), Butadienkautschuke, SBR, hergestellt nach dem Lösungspolymerisationsverfahren, mit Styrolgehalten von 10 bis 25 %, sowie Gehalten an 1,2-Vinylbestandteilen von 20 bis 55 % und Isoprenkautschuke,  
25 insbesondere 3,4-Polyisopren.

Besonders geeignet sind Emulsions- und Lösungs-SBR.

Bei nach Lösungsmittelverfahren hergestellten Polymerisaten sind bei der Verarbeitung besondere Vorsichtsmaßnahmen wegen des Lösungsmittelgehalts zu treffen.

30 Neben den genannten Kautschuken kommen folgende Elastomere, einzeln oder im Gemisch, in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Epichlorhydrine, gegebenenfalls auch chemisch modifizierter Naturkautschuk, wie z.B. epoxidierte Typen. Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße von 25 µm bis 3000 µm, insbesondere von 500 µm bis 1000 µm, und können neben den bereits genannten Füllstoffen gegebenenfalls in der Kautschuk verarbeitenden Industrie bekannte Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel wie Zinkoxid, Zinkstearat, Stearinsäure, Polyalkohole, Polyamine, Weichmacher, Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder Sauerstoff und Ozon, Verstärkerharze, Flammenschutzmittel wie z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , Pigmente, verschiedene Vernetzungschemikalien und gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen enthalten. Diese werden bevorzugt der Füllstoffe enthaltenden Suspension vor dem Ausfällen des Kautschukpulvers zugesetzt, natürlich unter Berücksichtigung ihrer pH-Stabilität.

Es gelingt erfindungsgemäß, feinteilige mit Organosiliciumverbindungen modifizierte silikatische Füllstoffe und/oder Ruß enthaltende Kautschukpulver herzustellen, die in dieser Form in Kombination mit allen gängigen Kautschukarten als verstärkende Füllmittel eingesetzt werden können. Insbesondere die silanisierte Kieselsäure enthaltenden Pulverkautschuke, zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus, sind ohne nennenswerte Abspaltung von Alkohol leicht verarbeitbar und führen zu ausgezeichneten gummitechnischen Wertebildern der unter ihrer Verwendung hergestellten Vulkanisate.

Mit der vorliegenden Erfindung wird eine neue Entwicklung angestoßen, die die Bereitstellung eines polymergebundenen, gegebenenfalls modifizierten Füllstoffs in der Kautschuk verarbeitenden Industrie beinhaltet.



Im Gegensatz zu klassischen Mischprozessen gelingen Füllgrade mit hochaktiven Kieselsäurefüllstoffen > 250 phr, insbesondere zwischen 400 bis 1250 phr nur mit Hilfe der Pulverkautschuktechnologie. Dies bedeutet, daß nach der

5 Fällung jedes Füllstoffteilchen trotz des hohen Füllgrades noch von einer dünnen Kautschukschicht umgeben ist. Man kann in diesem Falle von einem Coating des Füllstoffes durch das Polymer sprechen. Man erhält auf diese Art und Weise einen nicht staubenden Füllstoff, der gegebenenfalls

10 mit einem wasserabweisenden Überzug versehen ist, den man wie einen normalen Füllstoff im klassischen Mischprozeß und in jeden beliebigen Kautschuk einarbeiten kann.

In den nachfolgenden Beispielen werden die Durchführbarkeit und die Vorteile der vorliegenden Erfindung erläutert, ohne

15 daß sie auf die dort beschriebenen Maßnahmen eingeschränkt wird.

#### Eingesetzte Rohstoffe bei der Herstellung

E - SBR	Emulsions - Styrolbutadienlatex mit 23,5 % Styrolgehalt (BSL)
20 Si 69	Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa-Hüls AG)
Si 75	Bis(triethoxysilylpropyl)disulfan (Degussa-Hüls AG)
25 Ultrasil 7000	gefällte Kieselsäure mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche (BET) von 175 m <sup>2</sup> /g und verbesserten Dispergiereigenschaften (Degussa-Hüls AG) getrocknet oder als Filterkuchen
30 Marlipal 1618/25	Emulgator: Fettalkoholpolyethylen-glykolether

**Beispiel I**

Herstellung eines Pulverkautschuks unter Verwendung von E - SBR,

Ultrasil 7000 und Si 69 (EPB I)

- 5 Unter Rühren wird eine stabile Suspension aus 22,5 kg 7000 Filterkuchen, 1,8 kg Si 69 und 0,225 kg Marlipal 1618/25 in 272 l Wasser hergestellt.

- Anschließend wird diese Suspension mit 13,62 kg einer 21 %igen E- SBR Latexemulsion E - SBR - 1500 unter heftigem  
10 Rühren vermischt und anschließend durch Zugabe einer 10 %igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lösung auf einen pH-Wert von 5,0 abgesenkt.

- Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1 %. Das  
15 pulverförmige, freifließende Produkt enthält 100 Tle E-SBR, 750 Tle Kieselsäure und 8 Teile Si 69 bez. auf 100 Tle Kieselsäure. Die Reaktion wurde so geführt, daß das Silan vollständig gebunden auf der Kieselsäure vorliegt.

**Beispiel II**

- 20 Herstellung eines Pulverkautschuks unter Verwendung von E - SBR, Ultrasil 7000 Filterkuchen und Si 75

Unter Rühren wird eine stabile Suspension aus 103 kg 7000 Filterkuchen, 1,8 kg Si 75 und 0,225 kg Marlipal 1618/25 in 272 l Wasser hergestellt.

- 25 Anschließend wird die Suspension mit 13,71 kg einer 21 %igen E-SBR Latexemulsion unter heftigem Rühren vermischt und anschließend durch Zugabe einer 10 %igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Lösung auf einen End-pH-Wert von 5,0 abgesenkt. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des Wassers  
30 gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1 %.

Das pulverförmige Produkt enthält 100 Tle E-SBR, 750 Tle Kieselsäure, 8 Tle Si 75 bez. auf 100 Tle Kieselsäure. Die Reaktion wird so geführt, daß das Silan vollständig auf der Kieselsäure gebunden vorliegt.

- 5 In der gummitecnischen Anwendung wurden folgende Produkte eingesetzt:

#### **Chemikalien**

	E-SBR 1500	Styrol-Butadien Kautschuk mit 23,5 % Styrolgehalt
10	Naftolen ZD	arom. Mineralölweichmacher
	EPB I	Pulverkautschuk, bestehend aus 100 Teilen E-SBR 1500, 750 Teilen Ultrasil 7000 umgesetzt mit 8 Teilen Si 69 bezogen auf 100 Teile KS
15	6 PPD	N-(1,3-Dimethylbutyl)N-phenyl-p-phenylendiamin
	CBS	Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid
	DPG	Diphenylguanidin
	TBZTD	Tetrabenzylthiuramdisulfid
20	Buna VSL 5025-1	ölgestreckter Lösungs-SBR mit 50 % 1,2 - Vinylanteil und 25 Styrol (Bayer AG)
	Buna CB 24	Butadienkautschuk (cis > 96 %) (Bayer AG)

- 25 Folgende gummitecnische Prüfmethode wurden angewandt:

Mooney-Viskosität	DIN 53 523/3
Zugversuch	DIN 53 504
Modul 300%	DIN 53 504

Modul 300/100 %	
Shore Härte	DIN 53 505
Dispersion (Philips)	ISO/DIS. 11 345
Bruchdehnung	DIN 53 504
5 Vulkameterkurve	DIN 53 529
Ball Rebound	ASTM D 5308
Viskoelastische	DIN 53 513
Eigenschaften	

**Beispiel A**

- 10 Vergleich des gummitechnischen Wertebildes des erfindungsgemäßen Produktes (Herstellbeispiel 1) gegen eine Standardmischung

**Rezeptur**

	1 (Standard)	2
Buna VSL 5025-1	81,3	81,3
Buna CB 24	30	30
E-SBR	10	-
EPB I	-	97,6 (10 Tle. E-SBR)
Ultrasil 7000 GL	80	-
Si 69	6,4	-
ZnO RS	3	3
Stearinsäure	2	2
Naftolen ZD	14	14
6 PPD	1,5	1,5
Wachs	1	1
DPG	2	2
CBS	1,5	1,5
TBZTD	0,2	0,2
Schwefel	1,5	1,5

**Mischverfahren****Stufe**

Innenmischer : GK 1,5 E;      Volumen 1,5 L; Friktion 1 : 1; Stempel 5,5 bar
---

5

Mischung	1	2
Füllgrad	0,55	0,55
RPM	50	50
Durchflußtemperatur [°C]	60	60

0 - 0,5    Buna VSL 5025-1 Buna CB 24, E-SBR	0-0,5 Buna VSL 5025-1, Buna CB 24
0,5 - 1' ½ Ultrasil 7000 ½ Si 69, Öl, ZnO, Stearinsäure, Wachs	0,5-1' ½ EPB 1, Öl, ZnO Stearinsäure, Wachs, 6          PPD
1 - 2' ½ Ultrasil 7000 ½ Si 69, 6 PPD	1-2' ½ EPB1
2'          Säubern	2'          Säubern
2 - 4'    Mischen und ausstoßen Ausstoßtemperatur ~ 145°C	2 - 4' Mischen und Ausstoßen Ausstoßtemperatur ~ 145°C

Stufe

Innenmischer: GK 1,5 E; Volumen 1,5 l; Friktion 1: 1  
Stempel 5,5 bar; RPM 40; Füllgrad 0,53;  
Durchflußtemperatur 60 %

Beide Mischungen

0 - 3' Batch Stufe 1 mischen und ausstoßen

Ausstoßtemperatur: ~ 135°C

5

Stufe

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1 : 1;  
Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,52;  
Durchflußtemperatur 60°C

Beide Mischungen

0 - 1,5 Batch Stufe 2, Beschleuniger, Schwefel

1,5' Ausstoßen und Fell ausziehen

**Gummitechnische Daten**

Vulkanisation: 165 °C, 15'

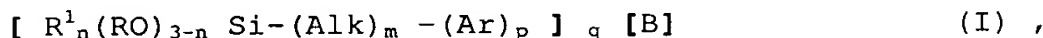
	1 Standard	2
Dmax - Dmin [Nm]	15,61	15,93
Dmin [Nm]	2,23	2,01
t10 % [min]	1,6	1,5
t90 [min]	6,5	6,6
Zugfestigkeit [MPa]	13,6	16,2
Modul 300 % [MPa]	8,4	8,5
Modul 300/100	4,9	5,0
Bruchdehnung [%]	420	490
Shore A Härte	62	62
Ball Rebound RT [%]	35,8	38,7
Dispersion (Philips)	8	8
E' 0°C [MPa]	17,0	14,6
E'' 0°C [MPa]	7,5	6,3
tan δ 0°C	0,445	0,430
E' 60°C [MPa]	8,0	7,2
E'' 60°C [MPa]	1,0	1,0
tan δ 60°C	0,131	0,136

Mit den unter Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte  
5 hergestellten Vulkanisaten findet man in der  
gummitechnischen Prüfung gegenüber dem Standard höhere  
Festigkeits- und Bruchdehnungswerte und exzellente dyn.  
Daten. Im Gegensatz zum Standardversuch tritt bei  
Verwendung des Pulverkautschuks nahezu keine  
10 Ethanolentwicklung auf.

**Kautschukpulver, die hohe Mengen an Füllstoffen enthalten,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

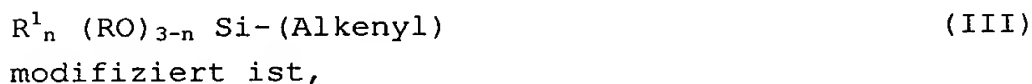
Patentansprüche

1. Kautschukpulver, enthaltend einen oder mehrere ..  
 5 oxidische(n) oder bevorzugt silikatische(n)  
 Füllstoff(e), insbesondere eine gefällte Kieselsäure,  
 in einer Menge > 250 phr bis 5000 phr, wenn es sich um  
 einen synthetischen Füllstoff dieser Art handelt, oder  
 10 in einer Menge von > 350 phr bis 5000 phr, wenn es sich  
 um einen natürlichen Füllstoff handelt, deren  
 Oberfläche mit einer oder mehreren  
 Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln



- 15  $R_n^1 (RO)_{3-n} Si-(Alkyl)$   
 (II),

oder



in denen bedeuten

- 20 B: -SCN, -SH -Cl, NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
 -Sx- (wenn q = 2)  
 R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4  
 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht  
 25 verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste  
 R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine  
 verschiedene Bedeutung haben können,  
 bevorzugt eine Alkylgruppe,  
 R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,  
 verzweigt oder nicht verzweigt,  
 30 n: 0; 1 oder 2,



- Alk: eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m: 0 oder 1
- 5 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen
- p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- x: eine Zahl von 2 bis 8,
- 10 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- 15 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- und/oder Ruße in einer Menge > 250 phr bis 5000 phr, wobei die Gesamtmenge der Füllstoffe 5000 phr nicht überschreitet.
- 20 2. Kautschukpulver gemäß Anspruch 1, gecoatet mit einer Schicht aus Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymeren, Polyethylenen oder Polypropylenen.
- 25 3. Kautschukpulver gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend eines oder mehrere der Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel
- 30 Zinkoxid,  
Zinkstearat,  
Stearinsäure,  
Polyalkohole,  
Polyamine,  
Weichmacher,

Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder  
Verstärkerharze,  
Flammschutzmittel ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ),  
gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen  
5 Konzentrationen.

4. Kautschukpulver gemäß einem oder mehreren der  
vorhergehenden Ansprüche,  
das mit einem Kornspektrum von 25  $\mu\text{m}$  bis 3000  $\mu\text{m}$  oder  
in granulierter Form von 2 bis 10 mm vorliegt.

- 10 5. Verfahren zur Herstellung feinteiliger füllstoffhaltiger  
Kautschuke (Kautschukpulver) durch Ausfällen aus  
wasserhaltigen Mischungen, die Füllstoff in Form von  
Suspensionen, eine wässrige Emulsionen eines Kautschuks  
(Polymers) oder eine Kautschuklösung enthalten, durch  
15 Zusatz von wasserlöslichen Salzen eines Metalls,  
ausgewählt aus den Gruppen II a, II b, III a und VIII  
des periodischen Systems,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß man

- 20 a) zunächst aus einer silikatischen Verbindung und/oder  
Rußen und Wasser eine Füllstoffsuspension mit einer  
Suspensionsdichte zwischen 0,5 - 10%, insbesondere  
zwischen 5 - 7 % bezogen auf den Feststoff unter  
Rühren herstellt, gegebenenfalls die  
25 Feststoffteilchen zuvor mittels eines geeigneten  
Mahlwerkes heruntermahlt (deagglomert),  
gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoffbrücken-  
bildende Verbindungen wie Polyalkohole oder  
polyvalente Amine in Mengen von 0,5 - 10 Teilen,  
30 bezogen auf 100 Teile des Füllstoffs, zur Suspension  
hinzufügt, und gegebenenfalls die Suspension auf  
Temperaturen im Bereich zwischen 25 - 95 °C erwärmt,
- b) anschließend, wenn die Suspension silikatische  
Füllstoffe enthält, eine oder mehrere  
35 Organosiliciumverbindung(en) gemäß den Formeln (I)  
bis (III), die mindestens eine Alkoxygruppe

enthalten, in Wasser gelöst oder direkt oder gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz in Wasser emulgiert, mit der genannten wässrigen Suspension dieses Füllstoffs oder dessen Mischung mit einem Ruß bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Rühren vermischt,

c) diese so hergestellte Suspension mit dem Polymerlatex, der Polymeremulsion oder der Polymerlösung vermischt, den pH-Wert dieser Mischung mit einer Säure oder der wässrigen Lösung eines der oben genannten Salze, insbesondere einer Lewissäure auf einen pH-Wert von 7 bis 4, bevorzugt zwischen 6,5 bis 4,5 absenkt und den in der Mischung befindlichen Kautschuk zusammen mit den gegebenenfalls durch die genannten Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen ausfällt.

d) das ausgefallene füllstoffhaltige Kautschukpulver mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt, gegebenenfalls säurefrei wäscht,

e) den so erhaltenen Füllstoff trocknet und gegebenenfalls granuliert.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an Schritt c) der Reaktionsmischung wässrige Kunststoffemulsionen enthaltend Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung, Polyethylene, Polypropylene oder Polyvinylacetat unterschiedlicher chemischer Konstitution in Mengen von 0,5 bis 10 phr, insbesondere 1 bis 4 phr, zusetzt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Füllstoff-Konzentration in der Reaktionsmischung einstellt auf:

- 5 a) > 250 phr, insbesondere 400 phr bis 5000 phr, bei Einsatz von synthetischen Kieselsäuren bzw. des bei deren Herstellung anfallenden Filterkuchens,
- b) > 350 phr, insbesondere 400 phr bis 1250 phr, bei Verwendung eines natürlichen silikatischen Füllstoffs auch in Form der bei der Aufarbeitung anfallenden Aufschlammung, oder
- 10 c) Ruße einzeln oder im Gemisch mit den vorgenannten Füllstoffen auf > 250 bis 5000 phr.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktive Substanzen nichtionogene, kationische oder anionische Tenside einsetzt.
- 15 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man der Suspension vor dem Fällungsschritt bis zu 5 Gew.-Teilen einer Alkalisilikatlösung, bevorzugt Wasserglas mit einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 4, bezogen auf 100 Teile Kautschuk zusetzt.
- 20 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man gefällte Kieselsäuren in Form des bei deren Herstellung gewonnenen Filterkuchens einsetzt.
- 25 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Suspensionen gemäß Anspruch 5, Punkt a) mit einer oder mehreren Organosiliciumverbindungen gemäß den Formeln (I) bis (III) vormodifizierte silikatische Füllstoffe einsetzt.
- 30

12. Verfahren gemäß Anspruch 5,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß man der Suspension des Füllstoff, gegebenenfalls  
noch deren Vermischen mit dem Polymer (Kautschuk) aber  
5 vor dem Fällvorgang (Punkt c) eines oder mehrere der  
Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel  
Zinkoxid,  
Zinkstearat,  
Stearinsäure,  
10 Polyalkohole,  
Polyamine,  
Weichmacher,  
Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder  
Verstärkerharze,  
15 Flammenschutzmittel ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ),  
gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen  
Konzentrationen zusetzt.
13. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren  
Kautschukmischungen,  
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß man Kautschukpulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 4  
als Füllstoff in den für Füllstoffe üblichen Mengen in  
den entsprechenden Kautschuk einarbeitet,  
gegebenenfalls unter Zusatz weiterer notwendiger  
25 bekannter Verarbeitungs- und Vulkanisationshilfsmittel.

**Kautschukpulver, die hohe Mengen an Füllstoffen enthalten,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Kautschukpulver mit einem hohen  
5 Füllgrad, die man durch Ausfällen aus wasserhaltigen  
Suspensionen, die Füllstoffe und Kautschukemulsionen oder  
-lösungen enthalten, gewinnt und ihre Verwendung zur  
Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen.